

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ СЕНСОРОВ МЕТОДОМ BREATH FIGURE ДЛЯ ОЦЕНКИ СОСТОЯНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Беляев Д.В., Чувашов Р.Д., Баранова А.А.

ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
Екатеринбург, Россия

Danil.Beliaev@urfu.me chuva.rd.13@gmail.com a.a.baranova@urfu.ru

Аннотация. В работе предложено использование сенсорных материалов, изготовленных методом breath figure (BF), для обнаружения и идентификации отравляющих, ядовитых и взрывчатых веществ и газовой фазе. Данный метод основан на формировании пористой поверхности вследствие конденсации капель воды на поверхности раствора полистирола и хлороформа при окружающей влажности. В качестве чувствительного элемента были использованы флуорофор 1,3,6,8-Тетракис(триметилсилилэтинил)пирен. В качестве подложки для формирования пористой структуры использовалась меламиновая губка. Приведены результаты определения LOD для нитробензола сенсоров, синтезированных при разной влажности: 1) при влажности ~80%; 2) при влажности ~40%.

Ключевые слова: breath figure, флуоресцентные вещества, нитробензол, оценка состояния окружающей среды, пористая пленка, breath figure arrays

PRODUCTION OF FLUORESCENT SENSORS BY THE BREATH FIGURE METHOD FOR ENVIRONMENTAL ASSESSMENT

Belyaev D., Chuvashov R., Baranova A.

Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education «Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin», Ekaterinburg,
Russia

Abstract.

The use of sensor materials made by the breath figure (BF) method for the detection and identification of toxic and explosive substances in the gas phase is proposed in the work. This method is based on the formation of a porous surface due to condensation of water droplets on the surface of a solution of polystyrene and chloroform at ambient humidity. The fluorophore 1,3,6,8-Tetrakis(trimethylsilylethynyl) pyrene was used as a sensitive element. A melamine sponge was used as a substrate to form the porous structure. The results of LOD determination for nitrobenzene sensors synthesized at different humidity levels are presented: 1) at a humidity of ~ 80%; 2) at a humidity of ~ 40%.

Key words: breath figure, fluorophore, nitrobenzene, environmental assessment, porous film, breath figure arrays

Введение.

На сегодняшний день был разработан ряд методик для обнаружения нитроароматических соединений [1-3]. Одной из наиболее многообещающих является флуоресцентное определение нитроароматических соединений из-за короткого времени отклика, высокой чувствительности и простоты технического исполнения. Измеряемым параметром чаще всего является изменение интенсивности свечения, что можно сделать с использованием камеры.

Метод breath figure заключается в самоорганизации микроразмерной пористой структуры путем конденсации на застывающем полимере капель воды или другого не растворяющего полимер растворителя [4]. Он находит множество применений за счет простоты его реализации. Одно из таких – “упаковка” флуоресцентных материалов, в полимерные матриксы с большой площадью поверхности, что повысит чувствительность сенсорного элемента. Одной из важных задач в этом вопросе является поиск комбинаций флуорофор+полимер, которая будет давать лучший отклик, чем при использовании флуорофора без сторонних добавок. В связи с этим целью работы является улучшение характеристик сенсорных элементов для поиска нитросоединений, а именно нитробензола.

Материалы и методы.

В работе использовался флуорофор 1,3,6,8-Тетракис(триметилсилилэтинил)пирен [5], синтезированный в ИОС УрО РАН. Концентрация флуорофора составляет 10^{-2} М. Создание сенсорного элемента будет осуществлено методом breath figure. В качестве полимера использован линейный полистирол с $M_w=25000$. В качестве растворителя использован хлороформ. В качестве подложки используется меламина губка.

Изготовление сенсорного материала осуществлено методом breath figure статическим методом при относительной влажности $\sim 80\%$, и $T=25$ °C. Меламина губка помещалась в оправу для дальнейших измерений на приборе. Оправа помещалась в сосуд с влажным воздухом. Затем с помощью дозатора на меламин было нанесено 25 мкл соответствующего раствора для получения пористой структуры. После извлечения оправки на оставшийся не использованным меламин аналогичным образом наносился раствор при комнатной влажности ($\sim 40\%$) и температуре $T=25$ °C, чтобы предотвратить образование пор.

Определение LOD с помощью данного сенсора был осуществлен для установки, разработанной на кафедре экспериментальной физики ФТИ УрФУ. В качестве аналита использовался нитробензол.

Результаты и обсуждение.

На рисунке 1 представлен внешний вид сенсорного материала под микроскопом. На полученных изображениях видны четкие отличия в получаемой пленке. Поры образуют неупорядоченный массив, что связано с применением меламиновой губки в качестве подложки. При нанесении раствора при комнатной влажности $\sim 40\%$ пор обнаружено не было.

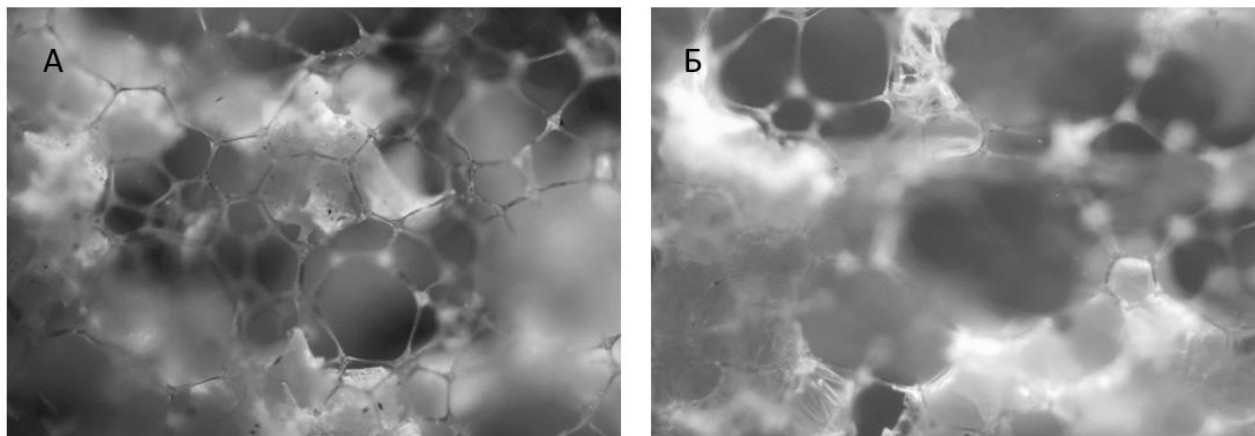


Рисунок 1 – Вид полученных сенсорных материалов, изготовленных методом BF (А) и при влажности $\sim 40\%$, при увеличении 10X

Спектры изменение флуоресценции при концентрации нитробензола в воздушном потоке 0%, 0,1% (126,3 ppb) и 1% (394.7 ppb) от насыщенных паров приведены на рисунках 2 и 3. Для каждого измерения использовалось по два соответствующих сенсора. Подача паров осуществлялась в период времени с 210 до 240 секунд, что показано пунктирными линиями. Определение LOD осуществлялось с помощью следующей метрики. Для всей продолжительности записи было вычислено отклонение действительной интенсивности свечения на периоде ($T+60\text{сек}$: $T+65\text{сек}$) от предсказываемой линейной аппроксимацией интенсивности свечения на основе точек периода ($T+0\text{ сек}$: $T+30\text{ сек}$). По записям, когда нитробензол не выводился из шприца, был получен шум метрики на нулевой концентрации аналита. Для записей, где концентрация паров ненулевая, рассматривались только точки в промежутке $\pm 5\text{сек}$ от окончания экспозиции на 240сек сценария и было применено усреднение по 10 точкам записи, что примерно соответствует 500 мс реального времени. Предел обнаружения был определен следующим образом. Были получены кривые изменения флуоресценции для концентраций, составляющих 0.001, 0.0032, 0.01, 0.032, 0.1 от насыщенных паров. Была определена концентрация, для которой было заметно изменение люминесценции под действием аналита. Запись была обработана чтобы рассчитать значения ранее описанной метрики. Через точку

среднего значения шума метрики на нулевой концентрации и наименьшее значение метрики для ненулевой концентрации была проведена линия. Пересечение линией уровня предела 3σ шума определяло предел обнаружения. Графики для определения LOD представлены на рисунках 4 и 5

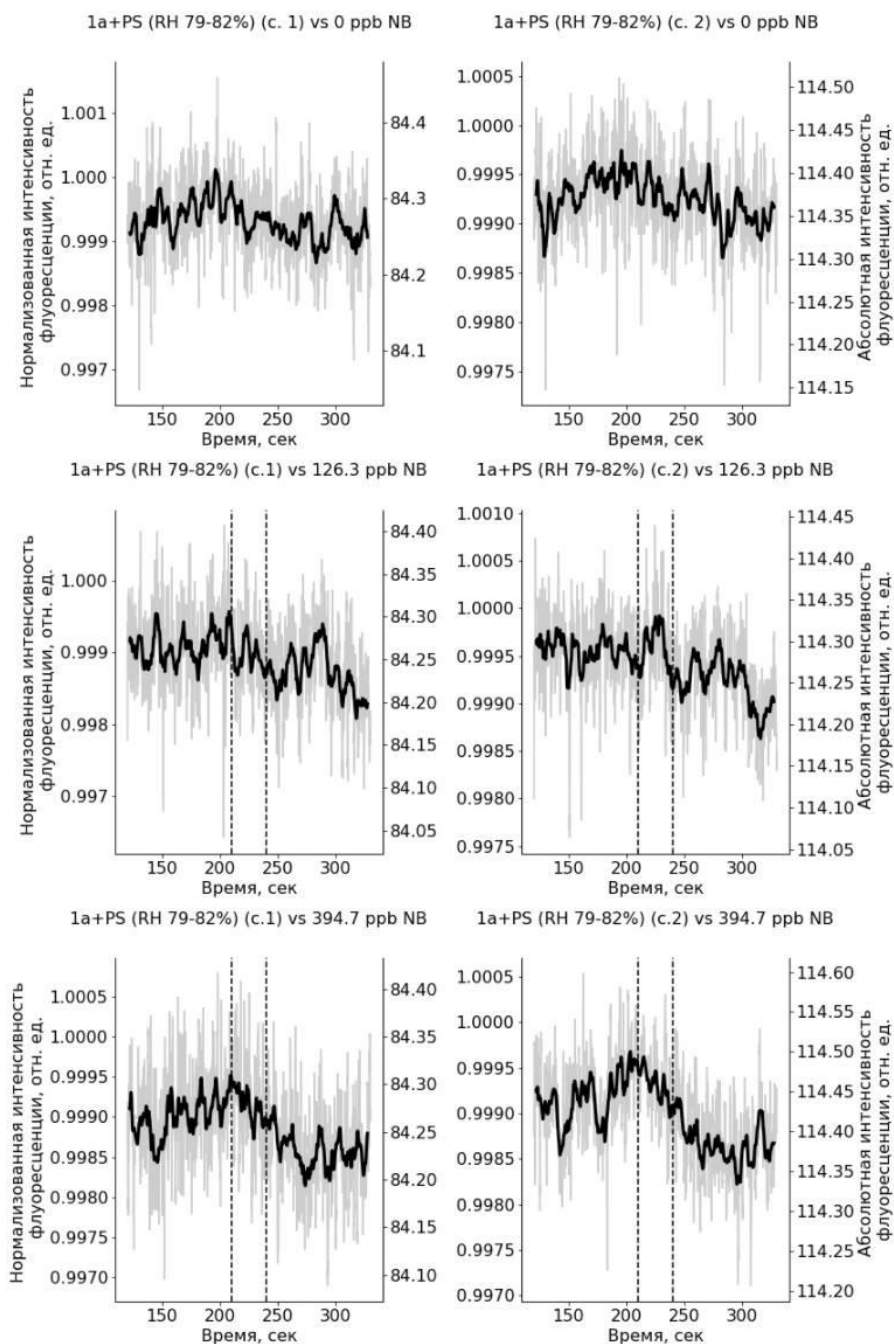


Рисунок 2 – Спектры изменения флуоресценции для сенсорного элемента, изготовленного методом BF

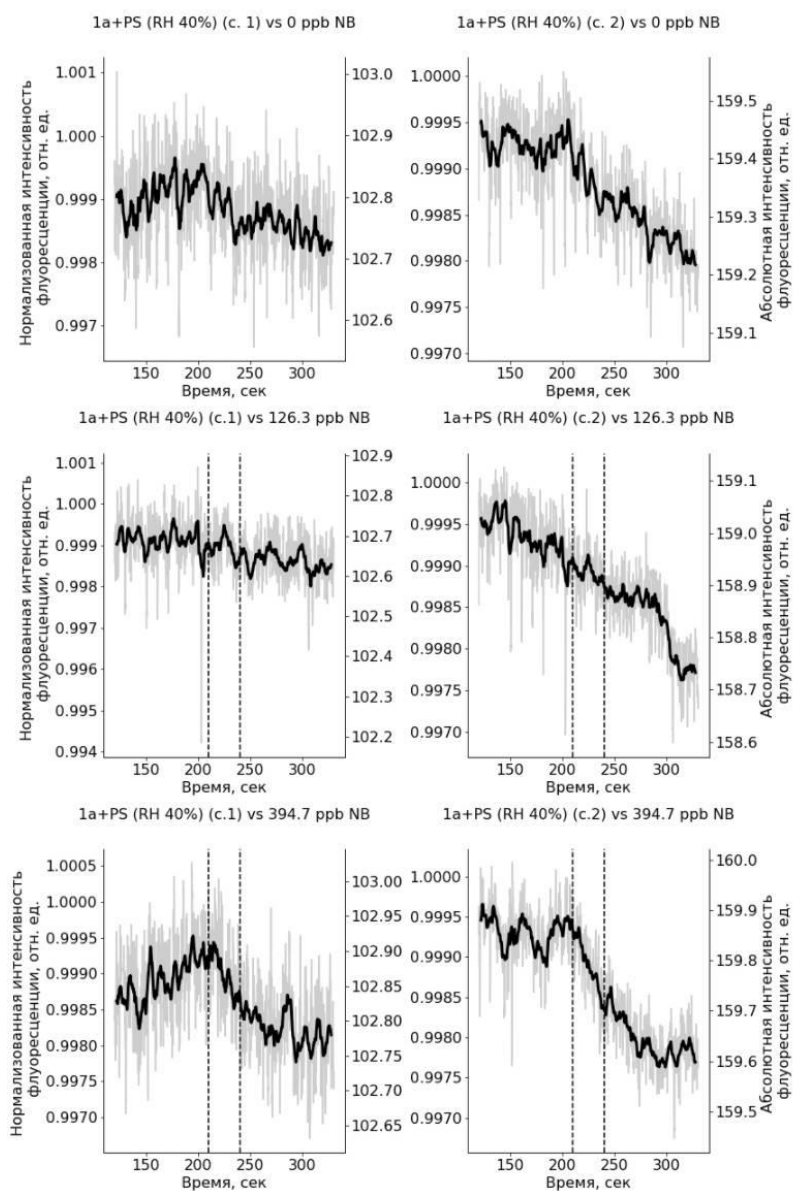


Рисунок 3 – Спектры флуоресценции для сенсорного элемента, изготовленного при влажности ~40%

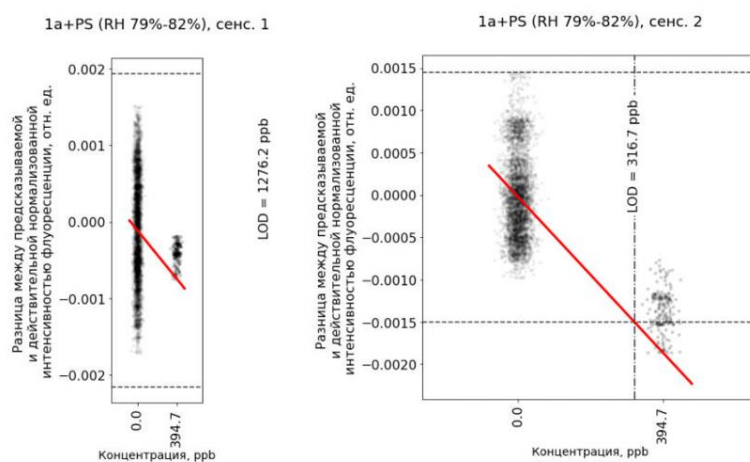


Рисунок 4 – Определение LOD для сенсорного элемента изготовленного методом BF

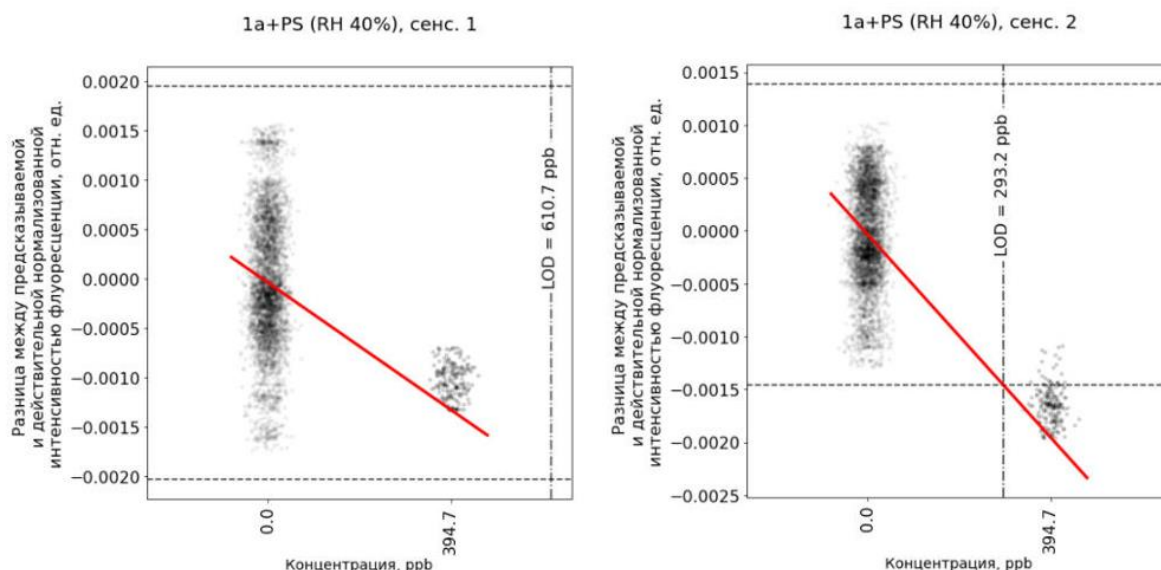


Рисунок 5 – Определение LOD для сенсорного элемента, изготовленного при влажности ~40%

По полученным данным, LOD для сенсоров с использованием лабораторного стенда, сделанных методом BF, составляет 316,7 ppb и 1276,2 ppb, а для сенсоров, изготовленных при влажности ~40%, – 610,7 ppb и 293,2 ppb. Эти данные свидетельствуют о том, что в среднем сенсоры, изготовленные простым нанесением раствора флуорофора с полистиролом при влажности ~40% более чувствительные, чем сенсоры, изготовленные методом BF. Одним из возможных объяснений этого является то, что флуорофор обладает гидрофобностью и при взаимодействии с каплями воды во время процесса синтеза пленки методом BF молекулы флуорофора погружаются внутрь полистирола, что снижает общую чувствительность сенсорного материала из-за невозможности физического взаимодействия с молекулами нитробензола.

Заключение

По результатам исследования были определены LOD нитробензола для установки, разработанной на кафедре экспериментальной физики ФТИ УрФУ, с применением сенсоров, изготовленных методом BF и при отсутствии пористой структуры, формируемой данным методом. Значительного различия в чувствительности сенсоров не было, однако, сенсоры, изготовленные при комнатной влажности ~40% с отсутствием пор, оказались более чувствительным по отношению к нитробензолу. Возможная причина этого описана выше.

Библиографический список

1. Ifa D. R. et al. Latent fingerprint chemical imaging by mass spectrometry //Science. – 2008. – Т. 321. – №. 5890. – С. 805-805.

2. Eiceman G. A. et al. Separation of ions from explosives in differential mobility spectrometry by vapor-modified drift gas //Analytical chemistry. – 2004. – T. 76. – №. 17. – C. 4937-4944.
3. Wang J. et al. Single-channel microchip for fast screening and detailed identification of nitroaromatic explosives or organophosphate nerve agents //Analytical chemistry. – 2002. – T. 74. – №. 5. – C. 1187-1191.
4. Zhang A., Bai H., Li L. Breath figure: a nature-inspired preparation method for ordered porous films //Chemical reviews. – 2015. – T. 115. – №. 18. – C. 9801-9868.
5. Venkataramana G., Sankararaman S. Synthesis, Absorption, and Fluorescence-Emission Properties of 1, 3, 6, 8-Tetraethynylpyrene and Its Derivatives. – 2005.